

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1) Publication number : 11-147762

(43) Date of publication of application : 02.06.1999

(51) Int. Cl.

C04B 35/48  
C04B 35/64

(21) Application number : 09-325266

(71) Applicant : FINE CERAMICS GUTSU KENKYU KUMAI  
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOLOGY

(22) Date of filing : 11.11.1997

(72) Inventor : YOSHIMURA MASASHI  
NIHARA KOICHI  
SANTO MUTSUO

## (54) ZIRCONIUM DIOXIDE-BASED SINTERED PRODUCT AND ITS PRODUCTION

### (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a zirconium dioxide-based sintered product comprising uniform and highly fine crystal particles and reconciling good mechanical characteristics and good processability, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This zirconium dioxide-based sintered product containing a tetragonal phase of high temperature stable phase at ordinary temperature has characteristics that all crystal particle diameters of the sintered product are  $\geq 100$  nm and that the relative density is  $\geq 95\%$ . The method for producing the zirconium dioxide sintered product comprises using the crystal powder or amorphous powder of zirconium dioxide or zirconium dioxide-alumina crystal powder comprising  $\leq 20$  nm crystal particles produced by a sol-gel method and/or a coprecipitation method as the powder of the raw material and subsequently sintering the powder at a temperature-rising rate of  $\geq 100^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3134092

[Date of registration] 01.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-147762

(43) 公開日 平成11年(1999) 6 月 2 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/48  
35/64

C 0 4 B 35/48  
35/64

C  
C

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-325266

(22) 出願日 平成9年(1997)11月11日

(71) 出願人 595167889

ファインセラミックス技術研究組合  
東京都港区虎ノ門3丁目7番10号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 須藤 政彦

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 須藤 政彦 (外1名)

(72) 発明者 吉村 雅司

愛知県名古屋市天白区原5丁目1902番地の317

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化ジルコニウム系焼結体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 均一で非常に微細な結晶粒で構成され、機械的特性と加工性を両立させた酸化ジルコニウム系焼結体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 焼結体の全ての結晶粒径100nm以下であり、相対密度が95%以上であることを特徴とする常温で正方晶を含む酸化ジルコニウム系焼結体、および原料粉末にゾルゲル法および／または共沈法で作製された20nm以下の結晶粒から構成される酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム-アルミナの結晶粉末またはアモルファス粉末を用い、該粉末を100℃/min以上の昇温速度で焼結することを特徴とする酸化ジルコニウム系焼結体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 焼結体の全ての結晶粒径 100 nm 以下であり、相対密度が 95 % 以上であることを特徴とする高温安定相である正方晶を常温において含む酸化ジルコニウム系焼結体。

【請求項 2】 焼結体の全ての結晶粒径 50 nm 以下であり、相対密度が 95 % 以上であることを特徴とする高温安定相である正方晶を常温において含む酸化ジルコニウム系焼結体。

【請求項 3】 焼結体の全ての結晶粒径 100 nm 以下であり、0.1 vol % ~ 30 vol % の分散相が含まれることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の酸化ジルコニウム系焼結体。

【請求項 4】 分散相が  $Al_2O_3$  であることを特徴とする請求項 3 記載の酸化ジルコニウム系焼結体。

【請求項 5】 1200℃ 以下の温度で塑性加工が可能であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の酸化ジルコニウム系焼結体。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の酸化ジルコニウム系焼結体の製造方法であって、原料粉末にゾルゲル法および／または共沈法で作製された 20 nm 以下の結晶粒から構成される酸化ジルコニウム、または酸化ジルコニウム－アルミナ結晶粉末またはアモルファス粉末を用い、該粉末を 100℃ / min 以上の昇温速度で焼結することを特徴とする酸化ジルコニウム系焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、均一で非常に微細な結晶粒で構成され、機械的特性と加工性を両立させた新規な酸化ジルコニウム系焼結体に関するものであり、更に詳しくは、本発明は、中低温域で優れた特性を有する微細粒径を持つ酸化ジルコニウム系セラミックス焼結体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】セラミックスは、強度、耐熱性、断熱性、耐磨耗性に優れているため、各種の用途に使用されている。しかし、セラミックスは、脆いことや加工性に劣るためにその使用が限定されている。このような問題を解決するために、従来、セラミックスの強度や加工性等の向上を図る試みが種々行われている。たとえば、特開昭 61-59267 においては、 $Al_2O_3$  セラミックス材料の中に第 2 相を分散させその強度・靱性を向上させている。しかし、セラミックス材料の中に第 2 相を分散させた場合、室温特性は向上するものの加工性が減少しており、実材料として用いられるためには更なる加工性の向上が望まれる。また、加工性能に関しては、特開平 1-242461 には、 $Al_2O_3$  セラミックスにおいて塑性加工が可能であるセラミックスについて開示されており、更に、特公平 7-26747 には、ZrO

<sub>2</sub> セラミックスにおいて塑性加工したセラミックスピストンリングが開示されている。しかし、いずれの場合も、その変形温度は 1200℃ 以上であり、安価に実用化することは非常に困難であった。更に、変形温度を低下させるために、粒界にガラス相を添加することによって変形温度を低下させる手法が報告されている。しかし、該方法は、高温のみならず、室温の材料機械的特性を減じるために好ましくない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、中低温域で優れた特性を有し、かつ加工性能が向上した新しい酸化ジルコニウム系セラミックス焼結体を製造することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、原料粉末にゾルゲル法および／または共沈法で作製された粉末を用い、該粉末を 100℃ / min 以上の昇温速度で焼結することにより所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、上記のような実用化への課題を解決するものであって、均一で非常に微細な結晶粒で構成され、強度などの機械的特性と加工性を両立させた酸化物系焼結体およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、以下の技術的手段が採用される。

(1) 焼結体の全ての結晶粒径 100 nm 以下であり、相対密度が 95 % 以上であることを特徴とする高温安定相である正方晶を常温において含む酸化ジルコニウム系焼結体。

(2) 焼結体の全ての結晶粒径 50 nm 以下であり、相対密度が 95 % 以上であることを特徴とする高温安定相である正方晶を常温において含む酸化ジルコニウム系焼結体。

(3) 焼結体の全ての結晶粒径 100 nm 以下であり、0.1 vol % ~ 30 vol % の分散相が含まれることを特徴とする上記 (1) または (2) 記載の酸化ジルコニウム系焼結体。

(4) 分散相が  $Al_2O_3$  であることを特徴とする上記 (3) 記載の酸化ジルコニウム系焼結体。

(5) 1200℃ 以下の温度で塑性加工が可能であることを特徴とする上記 (1) または (2) 記載の酸化ジルコニウム系焼結体。

(6) 上記 (1) ~ (5) のいずれか 1 項に記載の酸化ジルコニウム系焼結体の製造方法であって、原料粉末にゾルゲル法および／または共沈法で作製された 20 nm 以下の結晶粒から構成される酸化ジルコニウム、または酸化ジルコニウム－アルミナの結晶粉末またはアモルファス粉末を用い、該粉末を 100℃ / min 以上の昇温速度で焼結することを特徴とする酸化ジルコニウム系焼結体の製造方法。

【発明の実施の形態】次に、本発明について、詳細に説明する。上記のように、本発明の酸化ジルコニウム系焼結体は、粒径は100nm以下であり、密度が95%以上であることを特徴とする。また、本焼結体は、100℃/min以上の焼結速度で焼結することを特徴としている。

【0005】

【作用】本発明の酸化物系セラミックスは高温安定相である正方晶を常温において含み、粒径は100nm以下、好ましくは50nm以下の結晶粒で構成されている。このように均一かつ微細な組織が達成されることにより、焼結体に劇的な加工特性の変化がもたらされる。本発明の範囲内に粒径を制御し、かつ密度を95%以上としたときにはその酸化物系材料において従来にない低温での変形が可能になる。

【0006】工業的によく利用される $ZrO_2$ の場合について説明すると、本発明の焼結体は、1200℃以下の低温で変形させることができる。本発明の上記粒径より大きくしたときは、この温度域では変形加工の速度が極めて遅くなったり、加工中に破壊することがある。また、密度が95%以下の場合には変形中にポアーが成長し、同じく機械的特性を減ずる。

【0007】従来、酸化物系セラミックスは、高温域で変形すると、表面成分の拡散・揮発により表面の面粗度が低下するか、変形治具と反応し、機械的特性が減じることがあったが、本発明の焼結体は、低温域で加工可能であることから、本発明によって、機械的特性を損なわない材料を得ることができる。また、この温度域で変形させることにより、従来治具として用いていた高価なセラミックス製の治具を用いる必要がなく、セラミックス部品のコストを大幅に減少させることが可能となる。

【0008】また、より微細な焼結体を得る手法としては0.1vol%～30vol%の第2相を添加分散させることが有効である。その際の添加物としては、機械的特性に優れた $Al_2O_3$ が挙げられる。この添加範囲内では均一微細な酸化アルミニウムを固溶した酸化ジルコニウム系焼結体を作製することが可能であり、その特性を改善することができる。また、各々の材料において分散相が30vol%以上になると第2相成分がパーコレーションを起こしたり、高密度を達成するのが困難になるために好ましくない。

【0009】本発明の焼結体を作製する方法は、20nm以下（好ましくは10nm以下）の結晶粒から構成される結晶粉末またはアモルファス粉末を使用する。該原料粉末としては、Zr、Y、Alのアルコキシド粉末や

塩化物が使用される。また、粒径や使用目的に応じて0～4mol%の酸化イットリウムを適宜加える。このような微細な粉末としてはゾル／ゲル法、共沈法から作製される粉末が望ましい。これらの粉末では、凝集の少ない数nmの粉末を得ることが可能であり、かつ不純物の混入が少ない。また、これらの得られた粉末はその凝集やC等の不純物の混在、成形のしやすさなどを考慮し、適宜、大気炉やボールミル等により仮焼や解砕・混合を行う。

【0010】また、焼結は100℃/min以上少なくとも50℃/min以上の昇温速度で行うことが望ましい。上記昇温速度で行うことにより、焼結体の緻密化が促進され、かつ粒成長を抑制することができる。本材料の焼結方法としては、例えば、HIP、放電プラズマ等が例示され、いずれを用いてもよいが、HIPにおいてはその製造工程が複雑なことや装置において昇温速度があげられないこともあり、より好ましくは放電プラズマ焼結（SPS）を用いる。この焼結法を用いることにより、粒子表面にある水酸基を除去することができ、粒子が活性化されると共に放電により粒子間に電界拡散が発生し、低温で焼結を進行させることができるため、簡便な手法で焼結体を得られる。

【0011】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は該実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

$Zr(iso-OPr)_4$ に、3mol%の $Y(iso-OPr)_3$ 、および表1に示す $Al_2O_3$ のvol%になるように $Al(iso-OPr)_3$ のアルコキシド粉末を加えた。これらをイソプロパノール中で溶解させ煮沸させた後、アンモニア水を滴下させ、加水分解を行い、アモルファス粉末を得た。これらを所定の温度で仮焼した後、ボールミルにて粉碎し、表1に示す条件で放電プラズマ焼結機において30MPa、またはHIPにおいて加圧力100MPaの条件で焼結した。また、得られた焼結体は1000℃、10minで熱エッチングを施し、FE-SEM観察により粒径測定を行った。比較例（表1中、※を付したNo.のもの）として、分散相の添加量、焼結温度および昇温速度を表1に示す条件にした以外は、上記実施例と同様に処理して焼結体を製造し、同様の測定を行った。上記焼結体の密度、粒径を表1に示す。

【0012】

【表1】

No.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vol%)	焼結法	焼結温度 (°C)	昇温速度 (°C/min)	密度 (%)	粒径 (nm)
1-1	0	SPS	1100	100	96.0	87
※1-2	0	SPS	1200	100	99.5	150
※1-3	0	SPS	1100	20	93.0	155
1-4	0	HIP	1000	20	95.0	97
※1-5	0	HIP	1100	20	99.5	196
2	0.3	SPS	1100	100	95.5	80
3-1	5	SPS	1100	100	95.0	78
3-2	5	SPS	1100	200	96.0	43
4-1	15	SPS	1300	100	98.0	50
5-1	30	SPS	1300	100	97.5	43
※6-1	50	SPS	1300	100	85.0	15

【0013】表1からわかるように、SPS焼結法において毎分100°C以上で昇温することによって、密度95%以上、粒径100nm以下が達成されていることがわかる。なおHIPにおいては、装置構造から毎分100°Cという高い昇温速度の実現は困難であることに加え、SPS焼結の方が高密度で粒径が細かいことがわかる。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量を増加させた場合、その密度が低下することが示される。次に、焼結した材料か

らφ10×1mmの円盤を切り出し、外部リング6mm、内部リング1mmの条件でASTM F-394-78のリングオンリングの試験法で強度測定を行った。また、10×5×5mmの試験片に加工した後、所定の温度にて圧縮試験を行った。その結果を表2に示す。

【0014】  
【表2】

No.	破壊強度 (GPa)	試験温度 (°C)	初期歪み速度 (sec <sup>-1</sup> )	20%変形応力 (MPa)
1-1	1.4	1100	1×10 <sup>-4</sup>	30
		1200	5×10 <sup>-3</sup>	10
※1-3	0.9	1100	1×10 <sup>-4</sup>	破壊
3-2	2.2	1200	5×10 <sup>-3</sup>	15

【0015】表2で示したサンプルはいずれも80%変形時でも良好な形態を保った。

【0016】実施例2

ZrOCl<sub>2</sub>に3mol%相当のYCl<sub>3</sub>を加え、さらに表3に示すAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のvol%になるようにAlCl<sub>3</sub>を加えたHCl水溶液の中に溶解させNH<sub>4</sub>OH中に滴下した。水洗した後900-1100°Cの温度で

仮焼し、粉末を得、実施例1と同様な処理を行った。焼結した材料は、実施例1同様に強度試験と初期歪み速度1×10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>で圧縮試験を行った。その結果を表4に示す。

【0017】  
【表3】

No.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vol%)	焼結法	焼結温度 (°C)	昇温速度 (°C/min)	密度 (%)	粒径 (nm)
7	5	SPS	1100	100	95.0	60

【0018】

【表4】

No.	破壊強度(GPa)	試験温度 (°C)	20%変形応力 (MPa)
7	2.1	1100	25

【0019】表4で示したサンプルは80%変形時でも良好な形態を保った。

【0020】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、焼結体の全ての結晶粒径100nm以下であり、相対密度が95%以上であることを特徴とする常温で正方晶を含む酸

化ジルコニウム系焼結体に係るものであり、本発明によれば、均一で非常に微細な結晶粒で構成され、機械的特性と加工性を両立させた酸化ジルコニウム系焼結体およびその製造方法を提供できる、また、酸化ジルコニウム

系焼結体の変形温度を低下させることができる、更に、中低温で優れた特性を有する酸化ジルコニウム系セラミックス焼結体を作製することができる、等の効果が得られる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 新原 皓一  
大阪府吹田市山田東3丁目18番地の1ー  
608

(72)発明者 山東 睦夫  
愛知県名古屋市緑区鳴子町5丁目41番地